第 51 卷 第 1 期 金属学报 Vol.51 No.1
2015 年 1 月 第77-84页 ACTA METALLURGICA SINICA Jan. 2015 pp.77-84

Pt对镍基单晶高温合金持久性能的影响*

林惠文 刘纪德 周亦胄 金 涛 孙晓峰

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要 研究了不同Pt含量的镍基单晶高温合金在1100 ℃, 180 MPa和1000 ℃, 310 MPa条件下的持久性能, 采用SEM和TEM等方法分析了Pt对合金持久变形组织和位错形态的影响. 结果表明, Pt略微降低了合金在1100 ℃, 180 MPa条件下的持久寿命, 较大降低了合金在1000 ℃, 310 MPa条件下的持久寿命. 不同Pt含量的合金在不同条件的持久断裂均表现为塑性断裂, 断口附近可以观察到大量的微孔洞和微裂纹. 不同Pt含量合金持久变形后均在γ/γ'界面上形成致密的位错网. Pt对合金持久性能影响的主要原因在于Pt促进了TCP相的形成, 而TCP相与基体界面吸收大量变形过程中产生的空位而导致孔洞形核, 随着变形的继续孔洞成为裂纹源.

关键词 Pt, 镍基单晶高温合金, 持久性能

中图法分类号 TG146 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)01-0077-08

INFLUENCE OF Pt ON THE CREEP RUPTURE PROPERTIES OF Ni-BASED SINGLE CRYSTAL SUPERALLOY

LIN Huiwen, LIU Jide, ZHOU Yizhou, JIN Tao, SUN Xiaofeng

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: LIU Jide, associate professor, Tel:(024)23971787, E-mail: jdliu@imr.ac.cn

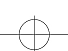
Supported by National Natural Science Foundation of China (No.U1037601) and National Basic Research Program of China (No.2010CB631206)

Manuscript received 2014-07-04, in revised form 2014-10-14

ABSTRACT The Ni-based single crystal superalloys are considered to be the major materials for advanced areo-engine blades. In order to improve the high temperature properties of Ni-based single crystal superalloys, many refractory elements are introduced into this kind of alloys. Recently Pt has been suggested to be the alloying elements of advanced Ni-based single crystal superalloys. However, there are no researches for the effects of Pt on creep rupture properties of advanced single crystal superalloys. In this work, the influence of Pt element on the creep rupture properties of a Re-containing single crystal superalloy was investigated. The high-temperature creep rupture properties of the Pt-containing Ni-based single crystal superalloy at 1100 ℃, 180 MPa and 1000 ℃, 310 MPa were investigated. The deformation microstructure and the morphology of dislocations were studied by SEM and TEM. The results show that the creep rupture life of Pt-containing superalloy decrease slightly at 1100 ℃, 180 MPa and decreased obviously at 1000 ℃, 310 MPa. The fracture models of different alloys are all ductile fracture, and many irregular microviods and microcracks can be observed in the fracture surfaces. After high temperature creep deformation, regular dislocation networks formed at the γ/γ' interfaces. The differences of creep rupture properties among those alloys are that Pt element may promote the formation of TCP phase, and the interface between the TCP phase and γ matrix may be favorite sites of the initiation of microvoids and microcracks.

KEY WORDS Pt, Ni-based single crystal superalloy, creep rupture property

*国家自然科学基金项目U1037601以及国家重点基础研究发展计划项目2010CB631206资助
收到初稿日期: 2014-07-04, 收到修改稿日期: 2014-10-14
作者简介: 林慧文, 男, 1986年生, 硕士
DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00364



从20世纪80年代起, 为了提高合金的使用极限, 单晶高温合金的化学成分不断发生变化[1,2]. 尤其是作为第二代和第三代单晶标志性难熔元素Re的加入, 使得单晶高温合金的承温能力逐代提高30 ℃左右, 蠕变性能也更能适应先进发动机的要求[3~5]. 随着合金化程度的不断提高, 保证良好的组织稳定性, 长时间稳定工作而无有害相析出, 已经成为很多先进单晶高温合金需要解决的首要问题. 近年来研究[6~14]发现, 在高温合金中添加Ru可以提高含Re合金的组织稳定性, 抑制有害拓扑密堆(TCP)相析出, 同时作为强化元素也进一步提高了合金的蠕变强度. Ru在单晶高温合金中的特殊作用, 使其它铂族稀贵金属元素Rh, Pd, Pt和Ir对高温合金组织和性能的影响也受到了关注. 尽管国内外已经认识到铂族金属元素可以对单晶高温合金的性能和使用极限起到明显作用, 但是目前人们对铂族元素在高温合金中的作用机制的认识仍非常有限, 大多数的研究集中在Pt, Pd, Ir等元素对合金凝固行为的影响以及在微观组织稳定性方面的作用[15~22], 对于铂族元素在单晶高温合金力学性能, 尤其是高温蠕变性能方面的作用鲜有报道. Van Sluytman等[21]曾经研究了含铂族元素的单晶合金在1000 ℃时的压缩蠕变性能, 但这与单晶叶片实际使用过程中发生的拉伸蠕变变形有所不同. 因此, 有必要系统研究含铂族元素的新型单晶高温合金的高温蠕变性能.

为了明确铂族元素对单晶高温合金的高温蠕变性能的影响, 本工作以一种含5%Re (质量分数)的第三代单晶高温合金为基准合金, 分别加入不同含量的Pt, 研究Pt对合金持久性能、变形组织和位错组态的影响.

1 实验方法

实验所用合金的名义成分如表1所示, 在含5% Re的合金基础上, 分别添加1.5%和3.0%的Pt, 其余合金元素如Co, Cr, W和Ta等元素含量不变, 这3种合金分别以0Pt合金、1.5Pt合金和3Pt合金表示. 首先, 采用5 kg真空熔炼炉将不同成分的合金熔炼成合金锭, 在ZDG-2型工业用定向凝固炉中采用螺旋选晶法制备成直径14 mm的单晶棒, 抽拉速率5 mm/min, 利用S-3400N型扫描电子显微镜(SEM)的电子背散射衍射仪(EBSD)测试试棒与(001)方向的偏转角度, 确保所用单晶棒角度偏差不大于10°. 将热处理之后的单晶棒加工成如图1所示的标准持久试样. 高温持久实验条件为1100 ℃, 180 MPa和1000 ℃, 310 MPa.

利用S-3400N型SEM观察持久断裂之后的断口形貌, 再利用INSPECT F50型场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察样品的纵剖面微观组织, 组织样品采用100 mL HCl+20 g$CuSO_4$+100 mL H_2O腐蚀剂进行腐刻, 腐蚀时间5~10 s. 在距断口3 mm左右的位置沿样品横截面切取厚度为500 μm的样品, 用砂纸磨至厚度50 μm以下, 采用10%高氯酸+90%乙醇电解液双喷减薄, 温度为–20 ℃以下, 电流为20 mA. 利用JEM-2100型透射电子显微镜(TEM)观察合金断裂之后的位错组态.

2 实验结果

2.1 合金持久性能

不同成分合金在不同条件下的持久性能如表2所示. 与0Pt合金相比, 在1100 ℃, 180 MPa时, 随着Pt含量的增加, 合金的持久寿命略有降低, 对延伸率的影响不大; 当持久条件为1000 ℃, 310 MPa时, Pt含量的增加使合金的持久寿命和延伸率均明显降低.

2.2 断口形貌

不同合金在1100 ℃, 180 MPa条件下持久断裂之后的断口形貌如图2所示. 从断口全貌可以看出, 合金的断裂面基本垂直于应力轴方向(图2a, c, e). 从更高倍数下的断口形貌可以看出, 合金的断口主要由具有不规则形状的小平面及撕裂棱组成, 小平面通过撕裂棱连接, 中心带有微孔(图2b, d, f). 随着Pt的添加, 小平面的尺寸有减小的趋势, 同时微孔的数量增多, 其中3Pt合金相对于0Pt合金尤为明显.

表1 实验合金的名义成分

Table 1 Nominal compositions of experimental alloys

(mass fraction / %)

Alloy	Co	Cr+W+Mo	Al	Ta	Re	Pt	Ni
0Pt	12.0	13.0	6.0	8.0	5.0	–	Bal.
1.5Pt	12.0	13.0	6.0	8.0	5.0	1.5	Bal.
3Pt	12.0	13.0	6.0	8.0	5.0	3.0	Bal.

合金在1000 ℃, 310 MPa条件下持久断裂之后的断口形貌如图3所示. 从图3a, c, e断口全貌可以看出, 合金的断口形貌与在1100 ℃, 180 MPa条件下的断口形貌相似. 从更高倍数的断口形貌可以看出(图3b, d, f), 0Pt合金的断口形貌也是由小平面和撕裂棱组成, 但相对于1100 ℃, 180 MPa条件下的形貌而言, 其小平面呈较规则的方形, 而且微孔数量减少, 一些小平面不带有微孔. 1.5Pt合金的小平面尺寸较大, 形状也不规则, 3Pt合金的小平面尺寸最大, 而且小平面很少带有微孔.

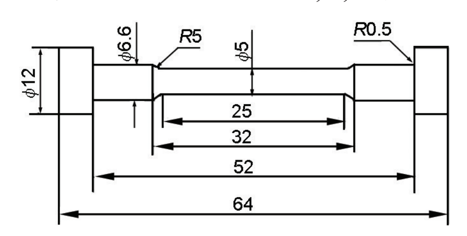


图1 高温持久试样示意图

Fig.1 Schematic of creep rupture test sample (unit: mm)

2.3 纵截面微观组织

表2 不同Pt含量合金的持久寿命和延伸率

Table 2 Rupture life (τ) and elongation (δ) of different alloys

Alloy	1100 ℃, 180 MPa		1000 ℃, 310 MPa	
	τ / h	δ / %	τ / h	δ / %
0Pt	65.58	17.8	97.19	28.3
1.5Pt	63.28	18.6	82.50	23.4
3Pt	56.74	19.4	77.98	19.1

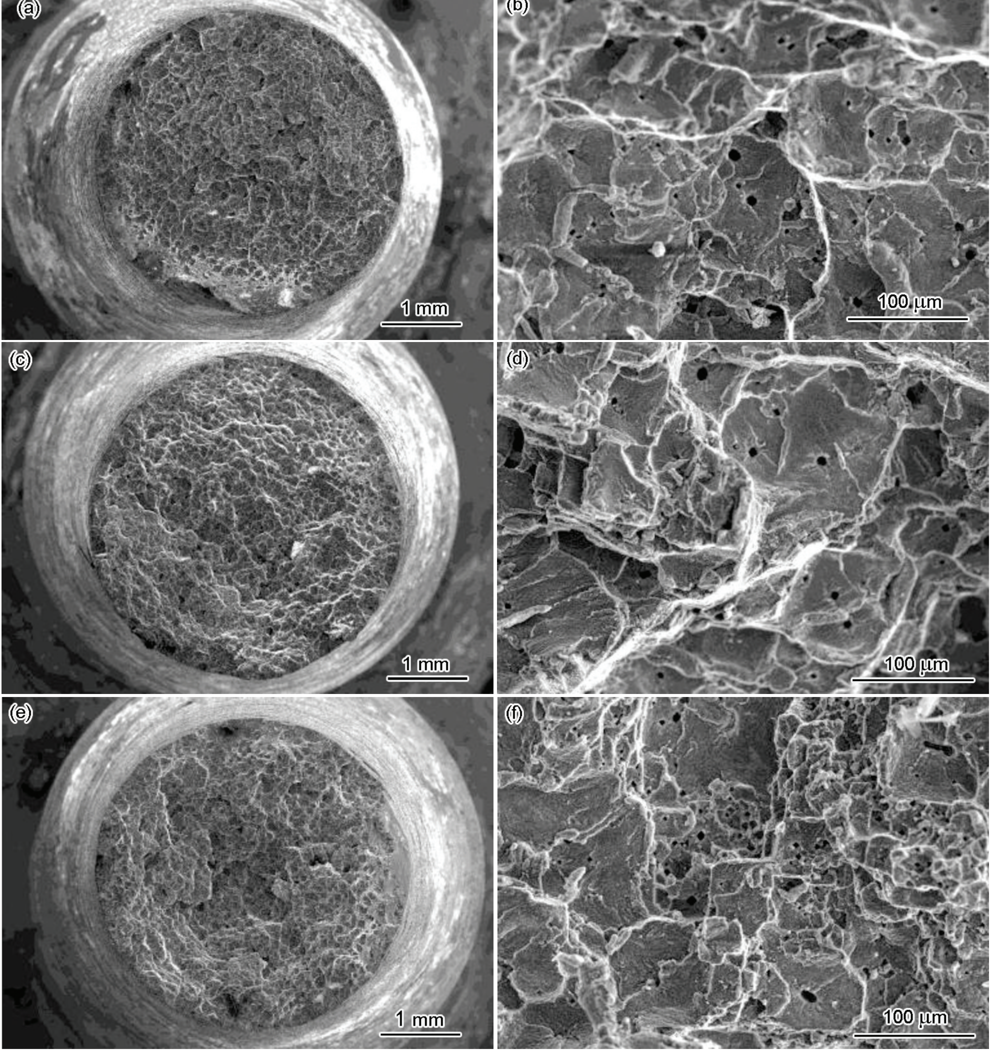


图2 合金在1100 ℃, 180 MPa持久后的断口形貌

Fig.2 Low (a, c, e) and high (b, d, f) magnified SEM images of fracture morphologies of 0Pt (a, b), 1.5Pt (c, d) and 3Pt (e, f) alloys after rupture test at 1100 ℃ and 180 MPa

合金在1100 ℃, 180 MPa条件下持久断裂后的纵截面微观组织如图4所示. 从断口附近的微观组织可以看出, 合金的断口附近分布着大量的微裂纹和微孔洞, 微裂纹以一定的间隔距离分布, 间隔距离约为一次枝晶间距(图4a, c, e). 0Pt合金的微裂纹比3Pt合金的微裂纹略显粗大, 但数量较少, 而3Pt合金的微孔洞明显增多. 这与从样品断口表面所观察到的结果相对应(图2). 更高倍数的纵截面微观组织观察可以看出, 合金的微裂纹附近均存在TCP相, TCP相是诱发裂纹形核与长大的一个重要因素, 随着合金中Pt含量的增加, TCP相的数量增加, 3Pt合金微裂纹附近的TCP相数量最多(图4b, d, f).

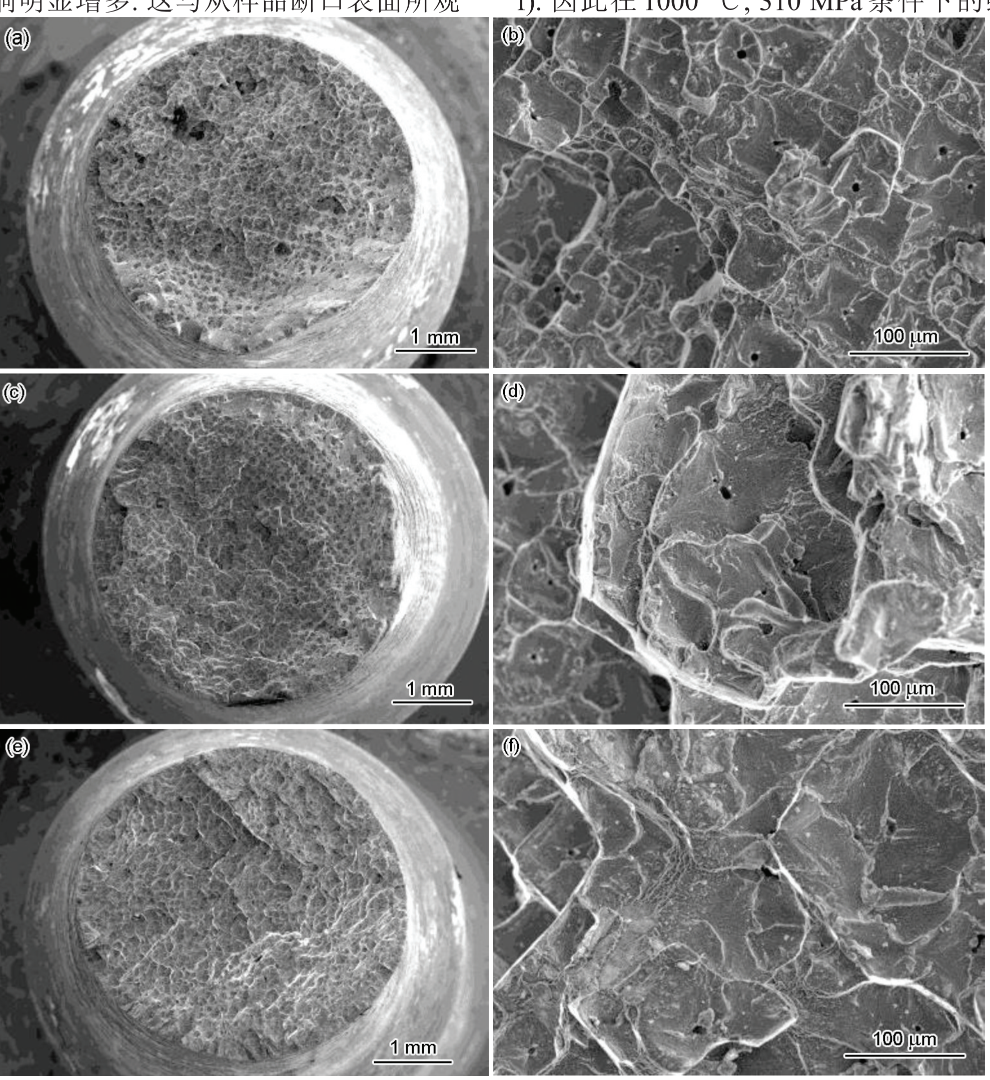


图3 合金在1000 ℃, 310 MPa持久后的断口形貌

Fig.3 Low (a, c, e) and high (b, d, f) magnified SEM images of fracture morphologies of 0Pt (a, b), 1.5Pt (c, d) and 3Pt (e, f) alloys after rupture test at 1000 ℃ and 310 MPa

图5为在1000 ℃, 310 MPa条件下的持久断裂后的纵截面微观组织. 从断口附近的微观组织可以看出, 0Pt合金纵剖面上分布有大量的微孔洞, 微裂纹则较少. 随着Pt的添加, 断口附近的微孔洞数量减少, 但是微裂纹增多, 而且尺寸变大(图5a, c, e). 与在1100 ℃, 180 MPa持久断裂之后的微观组织类似, 合金在1000 ℃, 310 MPa条件下持久断裂后的微裂纹也是以约为一次枝晶间距的距离分布排列. 在更高倍数的纵截面微观组织观察可以发现, 1.5Pt和3Pt合金的微孔洞附近存在少量的TCP相(图5d, f). 因此在1000 ℃, 310 MPa条件下的蠕变性能不仅仅取决于TCP相的形成, 可能还与其他因素(如γ'相的形筏等)相关.

2.4 位错组态

镍基单晶高温合金通过位错的运动实现蠕变变形, 因此在持久蠕变过程中的位错组态以及位错网与γ'相之间的交互作用决定合金的蠕变变形机制. 图6为合金在1100 ℃, 180 MPa持久断裂后形成的位错组态. 可以看出, 合金在γ/γ'两相界面处已经形成致密的位错网络结构, 并且已经有部分

位错切入γ'相中. 图7为合金在1000 ℃, 310 MPa持久断裂后形成的位错组态, 其与1100 ℃, 180 MPa持久断裂后形成的位错组态相似, 也在γ/γ'两相界面处形成致密的位错网络结构, 并有较多的位错切入γ'相. 3Pt合金中位错切入γ'相的数量比0Pt合金多.

3 分析讨论

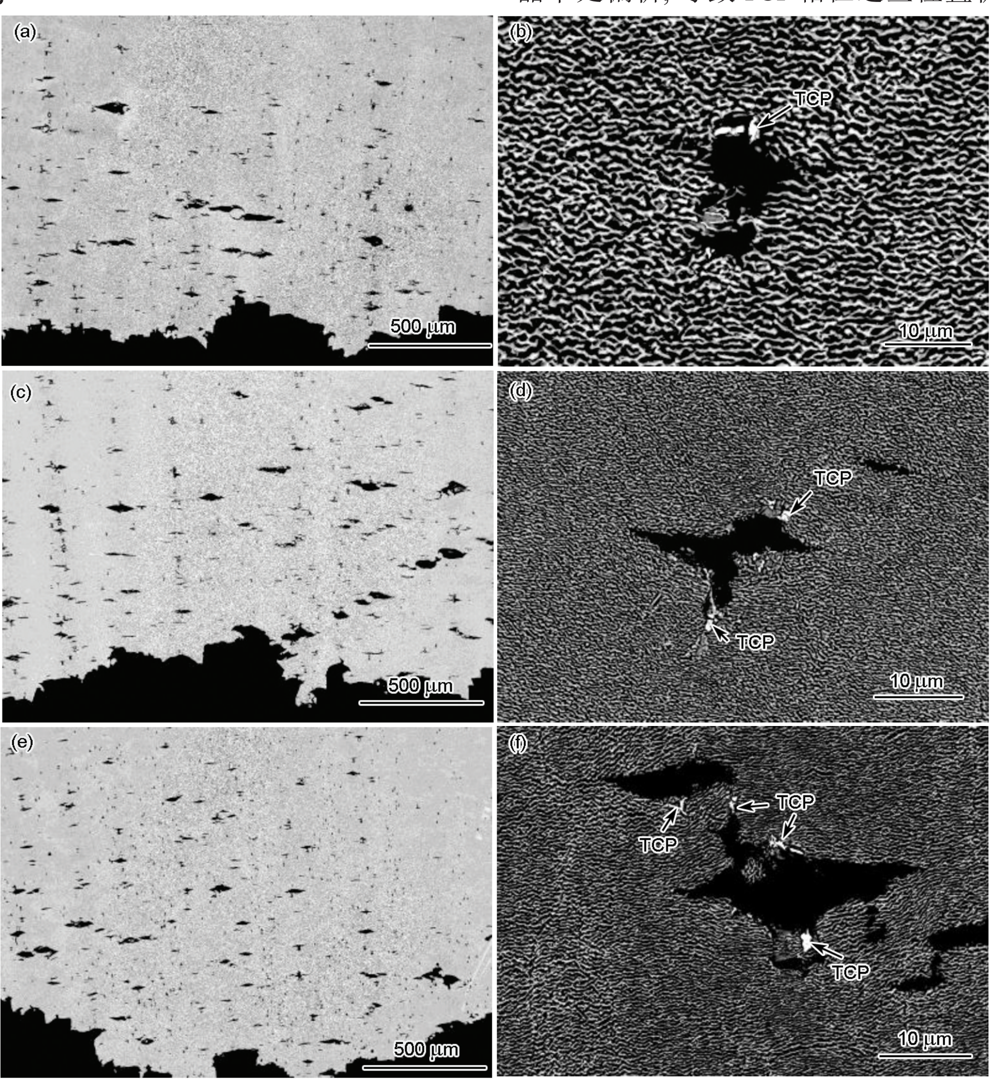


图4 合金在1100 ℃, 180 MPa持久断裂后的纵截面微观组织

Fig.4 Low (a, c, e) and high (b, d, f) magnified SEM images of longitudinal microstructures of 0Pt (a, b), 1.5Pt (c, d) and 3Pt (e, f) alloys after rupture test at 1100 ℃ and 180 MPa

由上述结果可见, 稀贵金属元素Pt的加入对含5%Re的单晶高温合金的高温持久蠕变性能、微观变形组织和断裂方式产生了明显影响. 已有研究结果[23]表明, Pt可以促进难熔元素Re和W的偏析, 使得这些元素在枝晶干处富集的倾向增加, 而这些元素是TCP相形成元素, 因此Pt的添加使得合金中TCP相形成倾向增加. 通过本研究可以看出, 含Pt合金样品在高温持久变形后形成了TCP相, 随着Pt含量的增加, 样品纵剖面内的TCP相和空洞数量增加, 这与Pt元素促进Re和W等难熔元素的偏析作用相吻合. 在拉应力作用下, 晶格产生畸变, TCP相与基体的界面能发生改变, 从而促进了TCP相的形核, 因此虽然热暴露时间只有60 h左右, 合金仍可以析出TCP相; 另一方面, 由于Re和W等元素在枝晶干处偏析, 导致TCP相在这些位置析出. TCP相与基体为非共格关系, 其与基体界面的能量较高, 是空位湮灭的陷阱. 同时, 高温下位错沿界面滑移和攀移结合的运动方式可持续地产生空位, 产生的空位被TCP相与基体的界面吸收形成孔洞, 在随后的变形过程中这些微孔洞可以成为裂纹萌生源. 由于Pt促进了Re和W元素的偏析, 进而促进了TCP相的析出, 因此含Pt合金内出现较多的TCP相和蠕变孔洞, 合金的持久蠕变寿命降低, 断口表面也观

察到更多的孔洞.

单晶合金在高温持久蠕变过程中会发生立方 γ' 相的筏化, 并且在 γ/γ' 界面处形成位错网(图6和7). 规则形状的位错网能够有效松弛 γ/γ' 两相界面的共格应力, 进一步阻碍 γ 通道内位错的运动, 有效抵抗合金高温持久蠕变变形. 一般而言, 界面位错网间距 D 与晶格错配度 δ_c 的绝对值成反比关系: $D=|b|/|\delta_c|$, 式中 b 是位错Burgers矢量模. 可见, 晶格错配度绝对值越大的合金, 位错间距越小, 位错网越密. 在一定的范围内, 合金的位错网越密, 其持久蠕变性能越优越[24]. 由于Pt主要在 γ' 相偏聚[25], 因此从错配度与晶格常数的关系可知, Pt的添加有可能使 γ'

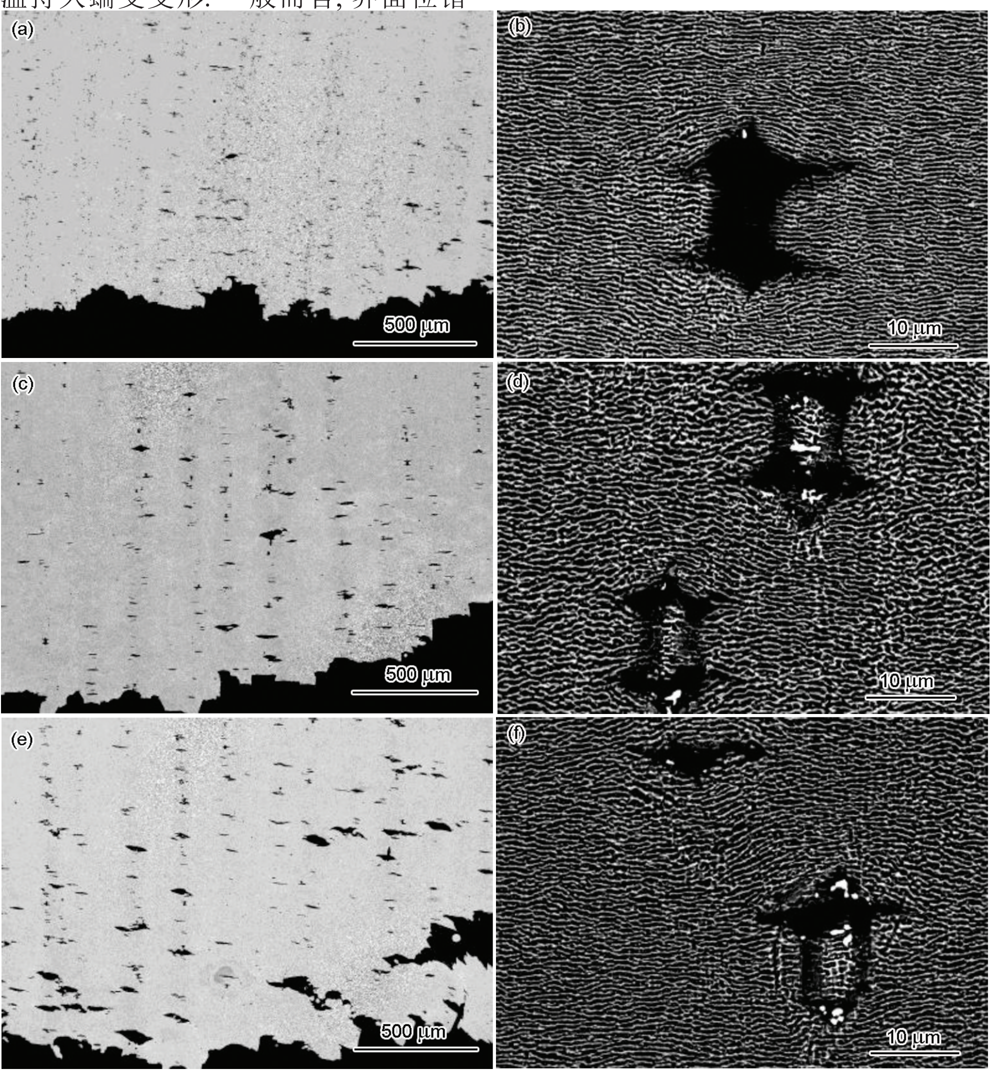


图5 合金在1000 ℃, 310 MPa持久断裂后的纵截面微观组织

Fig.5 Low (a, c, e) and high (b, d, f) magnified SEM images of longitudinal microstructures of 0Pt (a, b), 1.5Pt (c, d) and 3Pt (e, f) alloys after rupture test at 1000 ℃ and 310 MPa

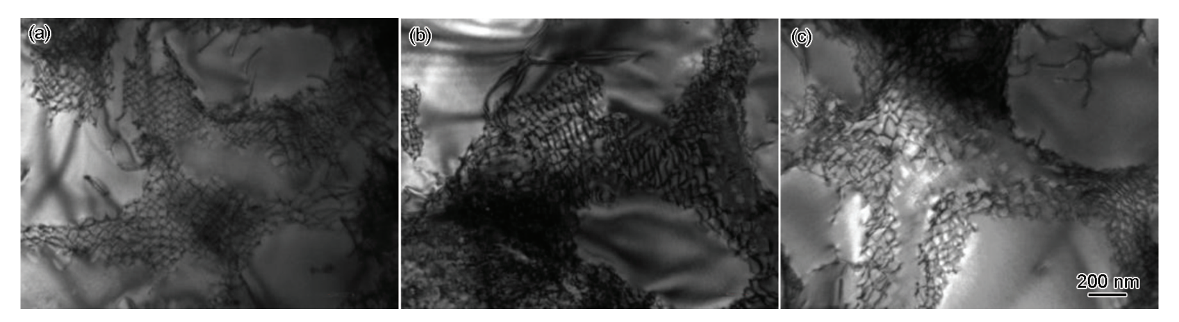


图6 合金在1100 ℃, 180 MPa持久断裂后的位错网形貌

Fig.6 TEM images of dislocation networks configuration in 0Pt (a), 1.5Pt (b) and 3Pt (c) alloys after rupture test at 1100 ℃ and 180 MPa

相晶格尺寸增加幅度比γ相晶格尺寸增加幅度略大, 从而使$|\delta_r|$减小. 晶格错配度发生改变, 持久蠕变寿命即发生变化. 因此Pt降低持久蠕变寿命的一个可能原因在于其减小了晶格错配度

4 结论

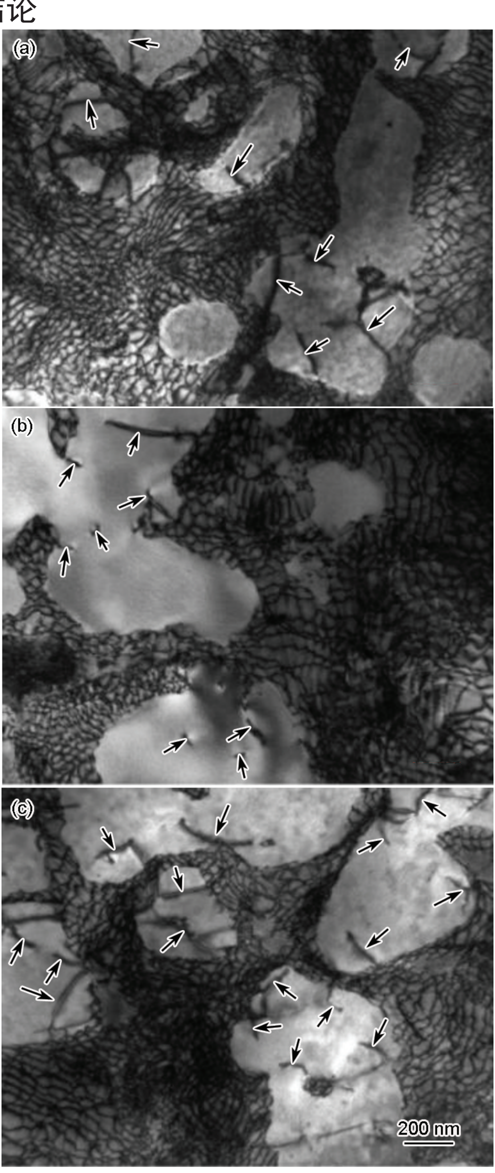


图7 合金在1000 ℃, 310 MPa持久断裂后的位错网形貌

Fig.7 TEM images of dislocation networks configuration in 0Pt (a), 1.5Pt (b) and 3Pt (c) alloys after rupture test at 1000 ℃ and 310 MPa (Arrows show the dislocations)

(1) Pt 可以影响含Re单晶高温合金的高温持久蠕变性能. Pt略微降低了合金在1100 ℃,180 MPa条件下的持久寿命,对持久塑性无明显影响; 显著降低了合金在1000 ℃, 310 MPa条件下的持久寿命, 且使持久塑性降低.

(2) Pt对合金高温持久蠕变性能影响的原因是, Pt促进了高温持久过程中TCP相的形成, 而TCP相与基体界面吸收蠕变变形过程中产生的空位导致孔洞形成. Pt降低合金高温持久蠕变寿命的另外一个可能的原因是, Pt的添加降低了γ/γ'两相的晶格错配度.

参考文献

[1] Kearsey R M, Beddoes J C, Jaansalu K M, Thompson W T, Au P. In: Green K A, Pollock T M, Harada H, Howson T E, Reed R C, Schirra J J, Walston S eds., *Superalloys 2004,* Warrendale: TMS, 2004: 801

[2] Reed R C. *Superalloys: Fundamentals and Applications*. Cambride: Cambridge University Press, 2006: 147

[3] Cetel A D, Duhl D N. In: Reichman S, Duhl D N, Maurer G, Antolovich S, Lund C eds., *Superalloys 1988*, Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc, 1988: 235

[4] Walston W S, O'Hara K S, Ross E W, Pollock T M, Murphy W H. In: Kissmger R D, Deye D J, Anton D L, Cetel A D, Nathal M V, Pollock T M, Woodford D A eds., *Superalloys 1996*, Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc, 1996: 27

[5] Erickson G L. In: Kissmger R D, Deye D J, Anton D L, Cetel A D, Nathal M V, Pollock T M, Woodford D A eds., *Superalloys 1996*, Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc, 1996: 35

[6] Koizumi Y, Kobayashi T, Yokokawa T, Zhang J X, Osawa M, Harada H, Aoki Y, Arai M. In: Green K A, Pollock T M, Harada H, Howson T E, Reed R C, Schirra J J, Walston S eds., *Superalloys 2004*, Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc, 2004: 35

[7] Sato A, Harada H, Yokokawa T, Murakumo T, Koizumi Y, Kobayashi T, Imai H. *Scr Mater*, 2006; 54: 1679

[8] Yeh A C, Tin S. *Metall Mater Trans*, 2006; 37A: 2621

[9] Neumeier S, Pyczak F, Goeken M. In: Reed R C, Green K A, Caron P, Grabb T P, Fahrmann M G, Huron E S, Woodard S R eds., *Superalloys 2008*, Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc, 2008: 109

[10] Rae C M F, Karunaratne M S A, Small C J, Broomfield R W, Jones C N, Reed R C. In: Pollock T M, Kissinger R D, Bowman R R, Green K A, McLean M, Olson S L, Schirra J J eds., *Superalloys 2000*, Warrendale: TMS, 2000: 767

[11] O'hara K S, Walston W S, Ross E W, Darolia R. *US Pat, 5482789*, 1996

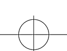
[12] Ofori A P, Rossouw C J, Humphreys C J. *Acta Mater*, 2005; 53: 97

[13] Carroll L J, Feng Q, Mansfield J F, Pollock T M. *Metall Mater Trans*, 2006; 37A: 2927

[14] Tin S, Yeh A C, Ofori A P, Reed R C, Babu S S, Miller M K. In: Green K A, Pollock T M, Harada H, Howson T E, Reed R C, Schirra J J, Walston S eds., *Superalloys 2004*, Warrendale: TMS, 2004: 735

[15] Ofori A P, Humphreys C J, Tin S, Jones C N. In: Green K A, Pollock T M, Harada H, Howson T E, Reed R C, Schirra J J, Walston S eds., *Superalloys 2004*, Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc, 2004: 787

[16] Reed R C, Yeh A C, Tin S, Babu S S, Miller M K. *Scr Mater*,



2004; 51: 327

[17] Murakami H, Honma T, Koizumi Y, Harada H. In: Pollock T M, Kissinger R D, Bowman R R, Green K A, McLean M, Olson S, Schirra J J eds., *Superalloys 2000*, Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc, 2000: 747

[18] Van Sluytman J S, La Fontaine A, Cairney J M, Pollock T M. *Acta Mater*, 2010; 58: 1952

[19] Yokokawa T, Osawa M, Nishida K, Kobayashi T, Koizumi Y, Harada H. *Scr Mater*, 2003; 49: 1041

[20] Murakami H, Koizumi Y, Yokokawa T, Yamabe M Y, Yamagata T, Harada H. *Mater Sci Eng*, 1998; A250: 109

[21] Van Sluytman J S, Suzuki A, Bolcavage A, Helmink R C, Ballard D L, Pollock T M. In: Reed R C, Green K A, Caron P, Gabb T P, Fahrmann M G, Huron E S eds., *Superalloys 2008*, Warrendale: TMS, 2008: 499

[22] Heidloff A J, Van Sluytman J S, Pollock T M, Gleeson B. *Metall Mater Trans*, 2009; 40A: 1529

[23] Lin H W, Zhou Y Z, Zhang X, Jin T, Sun X F. *Acta Metall Sin*, 2013; 49: 1567

(林惠文, 周亦胄, 张 炫, 金 涛, 孙晓峰. 金属学报, 2013; 49: 1567)

[24] Zhang J X, Wang J C, Harada H, Koizumi Y. *Acta Mater*, 2005; 53: 4623

[25] Lin H W. *PhD Dissertation*, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2013

(林慧文. 中国科学院金属研究所硕士学位论文, 沈阳, 2013)

(责任编辑:毕淑娟)

